

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (J P)	(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)
(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)	(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)
(11) 【公開番号】 特開平 6 - 3 3 0 0 6 3	(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication Hei 6 - 330063
(43) 【公開日】 平成 6 年 (1 9 9 4) 1 1 月 2 9 日	(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1994 (1994) November 29 day
(54) 【発明の名称】 冷凍機油組成物	(54) [Title of Invention] REFRIGERATOR OIL COMPOSITION
(51) 【国際特許分類第 5 版】 C10M107/44 9 159-4H// C10N 30:08 40:30	(51) [International Patent Classification 5th Edition] C10M107/44 9159-4H// C10N 30:08 40:30
【審査請求】 未請求	[Request for Examination] Examination not requested
【請求項の数】 2	[Number of Claims] 2
【出願形態】 F D	[Form of Application] Floppy disk
【全頁数】 3	[Number of Pages in Document] 3
(21) 【出願番号】 特願平 5 - 1 4 2 6 4 3	(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 5 - 142643
(22) 【出願日】 平成 5 年 (1 9 9 3) 5 月 2 1 日	(22) [Application Date] 1993 (1993) May 21 day
(71) 【出願人】	(71) [Applicant]
【識別番号】 0 0 0 0 0 2 2 8 8	[Applicant Code] 000002288
【氏名又は名称】 三洋化成工業株式会社	[Name] SANYO CHEMICAL INDUSTRIES LTD. (DB 69-053-8137)
【住所又は居所】 京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1	[Address] Kyoto Prefecture Kyoto City Higashiyama-ku Hitotsubashino Honcho 11-1
(72) 【発明者】	(72) [Inventor]
【氏名】 今井 堯一	[Name] Imai Takashi one
【住所又は居所】 京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内	[Address] Inside of Kyoto City Higashiyama-ku Hitotsubashino Honcho 11-1 Sanyo Chemical Industries Ltd. (DB 69-053-8137)
(72) 【発明者】	(72) [Inventor]
【氏名】 黒岩 俊彦	[Name] Kuroiwa Toshihiko
【住所又は居所】 京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内	[Address] Inside of Kyoto City Higashiyama-ku Hitotsubashino Honcho 11-1 Sanyo Chemical Industries Ltd. (DB 69-053-8137)

(72) 【発明者】

【氏名】 川内 富雄

【住所又は居所】 京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1
(57) 【要約】

【目的】 テトラフルオロエタンと相溶性良好であり、圧縮機等の摺動部における摩擦、摩耗および焼き付き防止等の潤滑性に優れた冷凍機油組成物をを提供することにある。

【構成】 環状アミド化合物類のアルキレンオキシド誘導体を必須成分として含有する冷凍機油用の潤滑剤。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 環状アミド化合物 (a) のアルキレンオキシド付加物 (A) および／または (A) のホルマール縮合物 (B) および／または (A) のアルキルエーテル (C) からなることを特徴とする冷凍機油組成物。

【請求項 2】 (a) が 2-ピロリドンおよび／または ε-カプロラクタムであることを特徴とする請求項 1 記載の冷凍機油組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は冷凍機油組成物に関する。さらに詳しくは、フロン系冷媒を使用する圧縮型冷凍機用潤滑油に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 冷蔵庫やカーエアコンなどの冷凍サイクルにおいて、フロン 12 (ジクロロフルオロメタン) が良好な冷媒として使用されている。しかしフロン 12 は成層圏のオゾン層を破壊し、生体系に悪影響を及ぼす可能性があり、代替物質の検討がなされている。フロン 12 の代替物質としては、フロン 134a (1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン) が開発されている。しかしながら、従来の一般的な冷凍機油であるナフテン系鉱油、パラフィン系鉱油はフロン 134a と相溶せず、冷凍機油として使用できない。フロン 134a と比較的相溶し、潤滑性がある物質としてポリエーテル油が知られており、米国特許第 4, 755, 316 号には、1 分子中

8137)

(72) [Inventor]

[Name] Kawauchi Tomio

(57) [Abstract]

[Objective] Tetrafluoroethane and it is compatibility satisfactory, it is to offer refrigerator oil composition which is superior in friction, wear and seizure prevention or other lubricity in the compressor or other sliding part.

[Constitution] Lubricant for refrigeration oil which contains alkylene oxide derivative of cyclic amide compound as the essential ingredient.

[Claim(s)]

[Claim 1] Refrigerator oil composition which designates that it consists of alkyl ether (C) of formal condensate (B) and/or (A) of alkylene oxide adduct (A) and/or (A) of cyclic amide compound (a) as feature.

[Claim 2] Refrigerator oil composition which is stated in Claim 1 which designates that (a) is the 2-pyrrolidone and/or ε-caprolactam as feature.

[Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Application] This invention regards refrigerator oil composition. Furthermore details are something regarding lubricating oil for compressing type refrigerator which uses freon coolant.

[0002]

[Prior Art] It is used in refrigerator and car air conditioner or other refrigeration cycle, as refrigerant where freon 12 (dichlorofluoromethane) is satisfactory. But freon 12 destroys ozone layer of stratosphere, there is a possibility which causes adverse effect to biological system, examination of substitute substance has done. As substitute substance of freon 12, freon 134a (1, 1, 1 and 1, 2 - tetrafluoroethane) is developed. But, it cannot mix naphthene type mineral oil and paraffin type mineral oil which are a conventional general refrigeration oil with the freon 134a, it cannot use as refrigeration oil. It mixes with freon 134a relatively, polyether oil is known as substance which has lubricity, polyalkylene glycol which possesses hydroxy group of

に少なくとも２個以上の水酸基を有するポリアルキレングリコールが紹介されている。しかし、これらの物質はフロン１３４aと-30℃の低温では相溶するが、60℃以上ではフロン１３４aと分離する。潤滑油が分離すると摺動部における摩擦、摩耗、圧縮機の焼き付き等が生じ好ましくなく、十分満足するとは言えないのが現状である。

【０００３】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、フロン１３４aとの相溶性に優れ、しかも潤滑性能が良好な冷凍機油を提供することを目的とする。

【０００４】

【課題を解決するための手段】上記の問題点に鑑み、本発明者らは、フロン１３４aとの相溶性に優れ、潤滑性能が良好な冷凍機油について鋭意研究した結果、環状アミド化合物のポリオキシアルキレン誘導体がフロン１３４aとの相溶性に優れ、また100℃での粘度が冷凍機油として好適な5~50cStにあることを見出し、本発明に達した。即ち、本発明は環状アミド化合物（a）のアルキレンオキシド付加物（A）および／または（A）のホルマル縮合物（B）および／または（A）のアルキルエーテル（C）からなることを特徴とする冷凍機油組成物である。

【０００５】本発明において使用する（a）としては、２-ピロリドン、ε-カプロラクタム、β-プロピオラクタム、２-ピペリドン、ヘプトラクタムおよびこれらの混合物等が挙げられ、好ましいものは２-ピロリドンおよびε-カプロラクタムである。

【０００６】（A）は（a）にKOH、NaOHなどのアルカリ触媒やBF₃などの酸触媒の存在下にアルキレンオキシドを付加して製造できる。付加するアルキレンオキシドとしてはエチレンオキシド（EO）、プロピレンオキシド（PO）、ブチレンオキシドおよびこれらの混合物等が挙げられ、これらを２種類以上付加する場合はブロックまたはランダム付加のどちらでも良い。（A）のうち好ましいものは、（a）のPO単独付加物およびEOとPOのランダム付加物である。（A）の重量平均分子量は、通常500~3,000であり、好ましくは900~2,000である。3,000を超えるとフロンとの相溶性が悪くなる。

【０００７】（B）は（A）をパラホルムアルデヒド等で縮合反応して製造できる。また、（A）をジハロゲン化メタン等でジャンプ反応させたものも本発明の技術的範囲である。

at least two in 1 molecule is introduced to U. S. Patent No. 4, 755, 316 number. But, with low temperature of freon 134a and -30 °C it mixes these substance, but with 60 °C or higher it separates with freon 134a. When lubricating oil separates, what friction, wear and seizure etc of the compressor in sliding part occur and are not desirable, fully aresatisfied and cannot say is present state.

【0003】

[Problems to be Solved by the Invention] This invention is superior in compatibility of freon 134a, furthermore designates that refrigeration oil where lubrication performance is satisfactory is offered as objective.

【0004】

[Means to Solve the Problems] You considered to above-mentioned problem, these inventors was superior in the compatibility of freon 134a, result of diligent research, polyoxyalkylene derivative of cyclic amide compound was superior in compatibility of freon 134a concerning refrigeration oil where the lubricity is satisfactory, in addition viscosity with 100 °C discovered the fact that it is in preferred 5 to 50 cSt, as refrigeration oil reached to this invention. Namely, this invention is refrigerator oil composition which designates that it consists of the alkyl ether (C) of formal condensate (B) and/or (A) of alkylene oxide adduct (A) and/or (A) of cyclic amide compound (a) as feature.

[0005] Regarding to this invention, those to which you can list 2 - pyrrolidone, the -caprolactam, - propiolactam, 2 - piperidone, hepto lactam and these blend etc you use (a) as, are desirable are 2 - pyrrolidone and -caprolactam.

[0006] Adding alkylene oxide to (a) under existing of KOH, NaOH or other alkali catalyst and the BF₃ or other acid catalyst, it can produce (A). You can list ethylene oxide (EO), propylene oxide (PO), butylene oxide and these blend etc as the alkylene oxide which it adds, when 2 kinds or more it adds these, you are good block or random addition whichever. Among (A) desirable ones are random addition product of PO alone adduct and EO and PO of (a). weight average molecular weight of (A) is 500 to 3,000 usually, is preferably 900 to 2,000. When it exceeds 3,000, compatibility of freon becomes bad.

[0007] Doing (A) condensation reaction with such as paraformaldehyde, it can produce (B). In addition, (A) are technological range of this invention jump also those which with such as dihalogenation methane react.

【0008】(C)は(A)をアルカリの存在下ハロゲン化アルキル(炭素数1~6)を反応させることで製造できる。アルキルの例としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、イソプロピル、tert-ブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル等が挙げられる。好ましいものはメチルおよびエチルである。アルキルの炭素数が6を越えるものはフロンとの相溶性が悪くなる。

【0009】本発明の冷凍機油組成物には、酸化防止剤(フェノール系、アミン系およびリン系等)、極圧剤(イオウ系およびリン系等)、金属不活性化剤(ベンゾトリアゾールおよびメルカプトベンゾチアゾール等)および防錆剤等の各種添加剤を加えてもよい。

【0010】

【実施例】以下に実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、冷凍機油組成物とフロン134aとの相溶性は、高温臨界温度を測定することにより評価した。高温臨界温度は、冷凍機油組成物とフロン134aを重量比10/90の割合にてガラスチューブに封入し、分離するまでの温度を測定した。温度が高い方が相溶性がよい。

【0011】実施例1~6、比較例1、2

表1の冷凍機油組成物を作成した。分子量、フロン134aと冷凍機油組成物が分離する高温臨界温度および100℃粘度を表1に示す。本発明の冷凍機油組成物は高温臨界温度が高く、すなわちフロン134aとの相溶性がよく、かつ100℃粘度も好適な範囲にあることが判る。

【0012】

[0008] (C) (A) under existing of alkali can produce alkyl halide (carbon number 1 to 6) by the fact that it reacts. As example of alkyl, you can list methyl, ethyl, propyl, the butyl, pentyl, hexyl, isopropyl, t-butyl, cyclopentyl and the cyclohexyl etc. Desirable ones are methyl and ethyl. As for those where carbon number of alkyl exceeds 6 compatibility of freon becomes bad.

[0009] antioxidant (Such as phenol type, amine type and phosphorus type), extreme-pressure additive (Such as sulfur type and phosphorus type), including metal inactivator (Such as benzotriazole and mercaptobenzothiazole) and rust inhibitor or other various additives it is good to refrigerator oil composition of this invention.

[0010]

[Working Example(s)] This invention is explained in detail below with Working Example, but this invention is not something which is limited in this. Furthermore, you appraised compatibility of refrigerator oil composition and the freon 134a, by measuring high temperature critical temperature. Until refrigerator oil composition and freon 134a it encloses high temperature critical temperature, into glass tube at ratio of weight ratio 10/90, separates temperature was measured. One where temperature is high compatibility is good.

[0011] Working Example 1 to 6 and Comparative Example 1, 2

Refrigerator oil composition of Table 1 was drawn up. high temperature critical temperature and 100 °C viscosity which molecular weight, freon 134a and refrigerator oil composition separate are shown in Table 1. That refrigerator oil composition of this invention high temperature critical temperature is high, it understands namely the compatibility of freon 134a is good, at same time also 100 °C viscosity is in preferred range.

[0012]

【表 1】

[Table 1]

	組成物	分子量	高温臨界温度 (°C)	粘度 (cSt)
実施例 1	組成物 1	1,200	73	12
実施例 2	組成物 2	1,100	74	11
実施例 3	組成物 3	1,300	74	12
実施例 4	組成物 4	1,200	72	12
実施例 5	組成物 5	1,300	70	11
実施例 6	組成物 6	1,200	76	10
比較例 1	組成物比 1	1,100	50	9
比較例 2	組成物比 2	1,200	58	10

【0013】

[0013]

組成物 1 : 2-ピロリドンのPO付加物。

Composition 1 : PO adduct of 2-pyrrolidone.

組成物 2 : 2-ピロリドンの、EOとPO (重量比 50/50) のランダム付加物。

Composition 2 : EO of 2-pyrrolidone and random addition product of PO (weight ratio 50/50).

組成物 3 : 2-ピロリドンのPO付加物の、ホルマー縮合物。

Composition 3 : formal condensate of PO adduct of 2-pyrrolidone.

組成物 4 : ε-カプロラクタムのPO付加物。

Composition 4 : PO adduct of ε-caprolactam.

組成物 5 : ε-カプロラクタムのPO付加物の、ホルマー縮合物。

Composition 5 : formal condensate of PO adduct of ε-caprolactam.

組成物 6 : 2-ピロリドンのPO付加物の、メチルエーテル。

Composition 6 : methyl ether of PO adduct of 2-pyrrolidone.

組成物比 1 : ブタノールのPO付加物。

Composition Comparative Example 1 : PO adduct of butanol.

組成物比 2 : メタノールのPO付加物。

Composition Comparative Example 2 : PO adduct of methanol.

【0014】

[0014]

【発明の効果】本発明の冷凍機油組成物は、フロン134aとの高温溶解性が優れ、かつ、良好な潤滑性能を有しており、圧縮型冷凍機油の潤滑油として極めて好適である。

[Effects of the Invention] As for refrigerator oil composition of this invention, high temperature solubility of freon 134a is superior, at the same time, we have possessed satisfactory lubrication performance, quite it is ideal as lubricating oil of compressing type refrigeration oil.